



TITLE:

精密合成反応の設計

AUTHOR(S):

山子, 茂

CITATION:

山子, 茂. 精密合成反応の設計. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 11-11

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197652>

RIGHT:

精密合成反応の設計

Design of Precision Synthetic Reaction

京都大学化学研究所 高分子制御合成研究領域 山子 茂

背景と目的

我々の研究グループでは、環状構造を持つ π 共役分子の合成と、その機能開発について検討を行っている。特に、環状構造に特徴的な機能の発現を目指した研究を行っている。今回、蛍光物質などとして材料科学において広く利用されているピレンに着目し、その環状オリゴマーの合成と物性について検討を行った。

ピレンは三つの共鳴構造体で書き表すことができる(図 1a)。しかし、その HOMO および LUMO 軌道を見ると、ピレンの電子状態はエチニレンブリッジしたビフェニル構造を持つ A ではなく、[14]アヌレン構造を持つ B および C である(図 1b)。実際、その HOMO/LUMO 軌道のトポロジーはビフェニルのそれとは全く異なっている(図 1c)。ピレンの 2,7-位には HOMO および LUMO の軌道係数が無く、この性質はピレンをオリゴマー化しても変わらないことを Muellen らはすでに明らかにしている。実際、鎖状四量体のフロンティア軌道を見ると、各ピレン単位が独立していることがわかる(図 1d)。しかし、環状構造にすると、フロンティア軌道のトポロジーが変わり、ピレン間で共役することが示された(図 1e)。その軌道は[8]CPP のものと同様であり、環状構造となることで、ピレン軌道のトポロジーが変化することが示唆された。

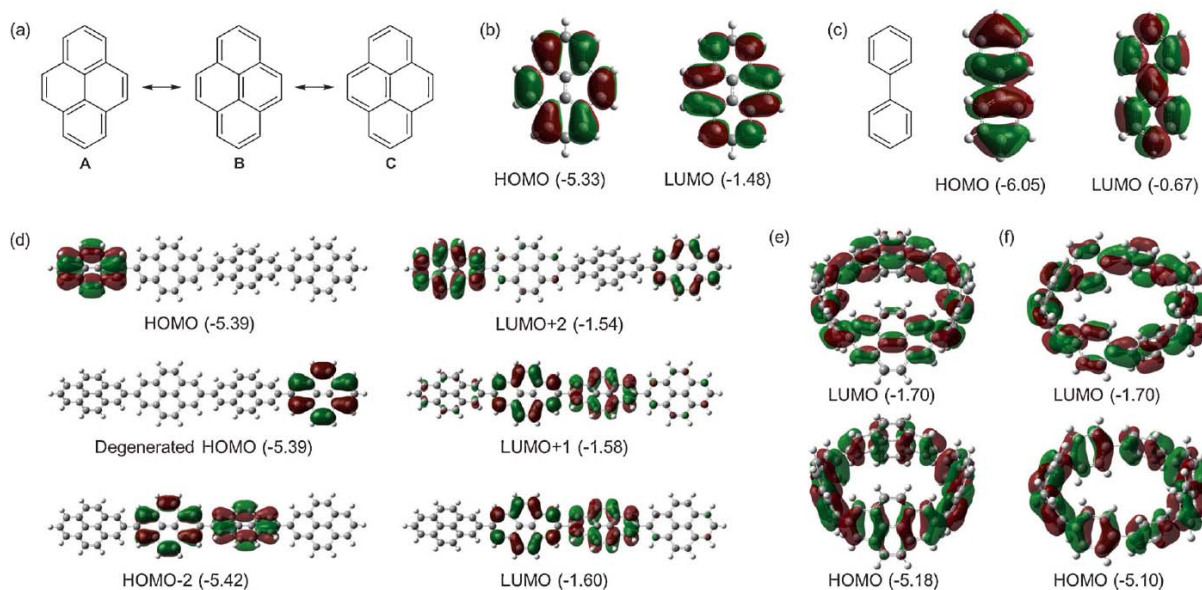


Figure 2. a) Representative resonance structures and b) HOMO and LUMO of pyrene. c) Structure and HOMO and LUMO of biphenyl. HOMO and LUMO of d) tetra-2,7-pyrene, e) [4]CPY, and f) [8]CPP. Orbital energies calculated at the B3LYP/6-31G* level of theory are shown within parentheses

そこで、我々がすでに報告している白金錯体を用いる環状化反応を用い、ピレンの環状四量体を合成して CV を測定したところ、鎖状オリゴマーとは異なり、還元波および酸化波は一つしか観測されなかった。このことから、計算で予想されたように、ピレン単位が共役していることが示された。

参考文献

Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yasuda, N.; Suzuki, T.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6430-6434.